

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-057469

(43)Date of publication of application : 01.03.1994

(51)Int.Cl. C25B 1/00  
 C02F 1/461  
 C25B 3/02  
 C25B 9/00  
 // C02F 1/72

(21)Application number : 04-231399

(71)Applicant : KAO CORP  
 SADAKATA MASAKI

(22)Date of filing : 05.08.1992

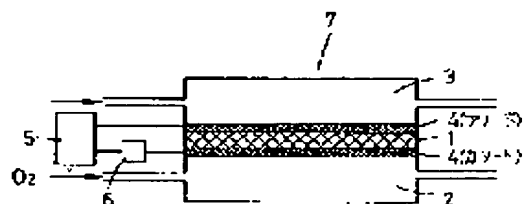
(72)Inventor : TADOKORO TAKAAKI  
 SHIBUICHI TAKASHI  
 SAKAMOTO AKIRA  
 TORIMOTO YOSHIAKI  
 DEN KEIICHI  
 SADAKATA MASAKI

## (54) METHOD AND DEVICE FOR OXIDATION REACTION

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To easily oxidize a substrate by impressing a voltage on both electrodes while supplying oxygen and the substrate on both sides of a specified solid electrolyte with both sides coated with an electrode to ionize the oxygen.

**CONSTITUTION:** Both sides of an oxygen ion-permeable solid electrolyte 1 of  $ZrO_2$ , etc., contg. 8mol% of a solid soln. of  $Y_2O_3$  in a reactor 7 are coated with paste Au to form an anode 4 and a cathode 4, and the inside of the reactor 7 is divided into an oxygen supply chamber 2 and an oxidation reaction chamber 3. Oxygen is supplied to the chamber 2, and hydrocarbons, saturated or unsaturated liq. carboxylic acids or a solid reaction substrate are supplied to the chamber 3. A voltage is impressed on both electrodes 4 from a power source 5 at the rate of  $(25-0.04T)V/mm$  (where T is the temp. in  $^{\circ}C$ ) per mm thickness of the solid electrolyte to increase the amt. of oxygen to be passed through the electrolyte 1, the oxygen is converted to an active oxygen species, and the reaction substrate in the oxidation reaction chamber 3 is easily oxidized in the absence of catalyst.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.10.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-57469

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 B 1/00	Z	8414-4K		
C 0 2 F 1/461				
C 2 5 B 3/02		8414-4K		
9/00		8414-4K		
		7158-4D		
			C 0 2 F 1/ 46	1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-231399

(22)出願日 平成4年(1992)8月5日

(71)出願人 000000918  
花王株式会社  
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(71)出願人 591250189  
定方 正毅  
東京都杉並区高円寺南2-31-24

(72)発明者 田所 敬章  
和歌山県和歌山市西浜1450 花王水軒社宅

(72)発明者 四分一 敬  
和歌山県和歌山市西浜1130 花王星和寮

(72)発明者 坂本 章  
和歌山県和歌山市六十谷698-41

(74)代理人 弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化反応方法及びその装置

(57)【要約】

【構成】特定の固体電解質の両表面を電極材で被覆して電極間に電圧を印加することにより酸化反応を行う方法において、該固体電解質の一方側の電極表面に酸素を供給すると共に他方側の電極表面ないし近傍に液体または固体の反応基質を供給し、酸素供給側で酸素を酸素イオンに変換した後、電圧の印加により該固体電解質中の酸素イオン透過量を増大させ、反応基質供給側で透過した酸素イオンより変換される活性酸素種により、該反応基質を酸化させることを特徴とする酸化反応方法、並びに、それに用いる酸化反応装置。

【効果】本発明によれば、従来きわめて困難といわれ、いままで全く開示されていない液体または固体状の反応基質の酸化反応を、無触媒条件下で行える。このため、従来に比べて反応基質の適用範囲が大幅に広がったことから、幅広い分野での応用が可能となった。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素を酸素イオンに変換する特性、酸素イオンを透過させる特性および酸素イオンを活性酸素種に変換する特性を有する固体電解質の両表面を電極材で被覆して電極間に電圧を印加することにより酸化反応を行う方法において、該固体電解質の一方側の電極表面に酸素を供給すると共に他方側の電極表面ないし近傍に液体または固体の反応基質を供給し、酸素供給側で酸素を酸素イオンに変換した後、電圧の印加により該固体電解質中の酸素イオン透過量を増大させ、反応基質供給側で透過した酸素イオンより変換される活性酸素種により、該反応基質を酸化させることを特徴とする酸化反応方法。

【請求項2】 固体電解質1mm厚さあたりの印加電圧が、 $25-0.04T$  V/mm (但しTは温度〔℃〕を表わす) 以上であることを特徴とする請求項1記載の酸化反応方法。

【請求項3】 酸素を酸素イオンに変換する特性、酸素イオンを透過させる特性および酸素イオンを活性酸素種に変換する特性を有する固体電解質の両表面が電極材で被覆された電極付固体電解質と、該電極間に電圧を印加する電圧印加手段と、該固体電解質の一方側の電極表面に酸素を供給する手段と、他方側の電極表面ないし近傍に反応基質を供給する手段とを備えた酸化反応装置において、該反応基質供給手段が液体または固体の反応基質を供給するものであることを特徴とする、液体または固体用酸化反応装置。

【請求項4】 固体電解質1mm厚さあたりの印加電圧が、 $25-0.04T$  V/mm (但しTは温度〔℃〕を表わす) 以上であることを特徴とする請求項3記載の酸化反応装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、反応場で液体または固体状態の物質の酸化反応を行う方法及びその装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】 反応基質を酸素と反応させて酸化する方法は、通常、触媒存在下で広く行われている。しかし、使用する触媒は、反応基質及び酸素を活性化する作用を持たせる必要があり、複雑な組成成分の触媒系を開発する必要がある。しかも、目的の酸化反応ごとに触媒系を設定しなければならない。また、有機物等の酸化では、多種の酸化反応生成物が得られ、選択性の制御が困難である。

【0003】 一方、近年、酸素イオン透過性をもつ固体電解質を用いて、酸化反応を行う方法が提案されている。例えば、反応基質を酸素と反応させる方法において、固体電解質基板の両面に電極金属膜を形成し、その一方の面にモリブデンとビスマスの酸化物からなる均質

触媒膜を積層した積層膜の該均質触媒膜の露出面に反応基質であるプロピレン、n-ブテン、イソブテンまたは2-メチル-1-ブテンを接触させ、該積層膜の均質触媒膜を有しない方の面に酸素を接触させると共に、該電極金属膜間に電圧を印加し、該固体電解質基板を透過してきた酸素イオンにより該均質触媒膜の活性を高めると共に、該均質触媒膜面上で該固体電解質基板を透過してきた酸素と反応基質とを反応させ、分子状酸素を実質上含まない反応生成物を得ることを特徴とする酸化反応方法が報告されている(特公平2-56433号公報)。

【0004】 また、アンモニア含有供給ガスを固体電解質の第1表面に付着された第1触媒と接触状態に通し、酸素含有ガスを固体電解質の第2表面に付着された第2触媒と接触状態に通し、該第2触媒が酸素ガスを解離して酸素イオンの形成を可能ならしめ、そして、該固体電解質が酸素イオンを輸送してアンモニアと接触せしめ、それにより酸化窒素を形成しうることを特徴とするアンモニア酸化反応方法が報告されている(特公昭64-2674号公報)。

【0005】 固体電解質の両側の面に金電極を形成し、一方の面に $LiNiO_2$ の触媒を電極表面に積層し、その触媒を積層した方にメタンを供給し、もう一方の面に酸素を供給すると共に、電極間に電圧を印加し、酸素イオンを固体電解質を介して触媒表面上に輸送するとともに、触媒表面上でメタンを酸化カップリングしてエタン及びエチレンを得る反応方法が報告されている(Chemistry Letters, pp.317-318 1988)。

【0006】 固体電解質の両側の面に金電極を形成し、一方の面に酸素を供給し、もう一方の面にプロピレンを供給すると共に、電極間に電圧を印加することで酸素をもう一方側に透過させ、プロピレンの部分酸化を行う反応方法が報告されている(ペトロテック Vol.13 No.4 P313-318 1990, J.CHEM.SOC.CHEM.COMMUN pp.961-962 1986)。

【0007】 しかしながら、これらの方法は、いずれも印加電圧が高々5.0V/mm程度であり、酸化反応は触媒表面あるいは電極表面で気相系で行われており、液相又は固相の反応系での酸化反応はいまだ全く開示されていない。このように、従来方法では、適用出来る反応基質の範囲が気体に限られており、その利用範囲は狭いものであった。また反応場が触媒あるいは電極表面に限られているため、十分量の反応物質を得ようとするとその表面積を大きくする必要があった。このように固体電解質を用いた酸化反応において、液相又は固相での反応が従来行われなかった理由としては、以下の点が挙げられる。即ち、上記の方法においては、反応が触媒等の存在する界面のみで進行し、このため反応基質が固体や液体の場合には、触媒あるいは電極表面との接触面積が小さく、反応量が不十分となり、実用上これらの酸化反応は極めて困難であると考えられてきたからである。ま

た、液相又は固相の反応基質を酸化させるために、活性酸素種を触媒あるいは電極表面から活性酸素種の状態で取り出すという試みが行われなかった点も挙げられる。

【0008】一方、触媒が固体電解質表面に設けられたものを用いる従来技術においては、反応基質に応じた最適な触媒系を用いる必要があり、また、触媒膜を固体電解質表面上に積層するのに困難を生じる場合もある。触媒が失活した時は、再び触媒膜を積層しなければならず繁雑な作業を必要とする。さらに、高価な触媒を用いる場合も多く、コスト高になるという問題もある。

【0009】従って、液相又は固相の反応系において無触媒条件下で酸化反応を行う方法の開発が望まれている。本発明の目的は、上記の課題を解決すべく、従来不可能と思われていた液相または固相の反応系において、無触媒条件下で酸化反応が行えるような酸化反応方法及びその装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電圧を印加しない場合でも、固体電解質を介して圧力勾配等を生じさせることにより液体又は固体を酸化させる方法を見出したが、今回、特に従来法より高電圧を印加することにより、液体又は固体の酸化反応がより効率的に行えることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の要旨は、(1) 酸素を酸素イオンに変換する特性、酸素イオンを透過させる特性および酸素イオンを活性酸素種に変換する特性を有する固体電解質の両表面を電極材で被覆して電極間に電圧を印加することにより酸化反応を行う方法において、該固体電解質の一方側の電極表面に酸素を供給すると共に他方側の電極表面ないし近傍に液体または固体の反応基質を供給し、酸素供給側で酸素を酸素イオンに変換した後、電圧の印加により該固体電解質中の酸素イオン透過量を増大させ、反応基質供給側で透過した酸素イオンより変換される活性酸素種により、該反応基質を酸化させることを特徴とする酸化反応方法、並びに(2) 酸素を酸素イオンに変換する特性、酸素イオンを透過させる特性および酸素イオンを活性酸素種に変換する特性を有する固体電解質の両表面が電極材で被覆された電極付固体電解質と、該電極間に電圧を印加する電圧印加手段と、該固体電解質の一方側の電極表面に酸素を供給する手段と、他方側の電極表面ないし近傍に反応基質を供給する手段とを備えた酸化反応装置において、該反応基質供給手段が液体または固体の反応基質を供給するものであることを特徴とする、液体または固体用酸化反応装置に関するものである。

【0011】まず、本発明の酸化反応装置について説明する。本発明に用いることのできる固体電解質は、特に限定されないが、好ましくは一種あるいは二種以上からなる金属酸化物であって結晶構造が蛍石型構造を持つものである。金属酸化物の蛍石型構造では、酸素イオンの配置が最密充填からかけ離れており、酸素イオンが8配

位の空のサイトが存在する。こうしたルーズな構造のため多量の格子欠陥を生じやすいものと考えられる。つまり蛍石型構造では、ルーズなゆえに多少の異種原子が入り、種々の欠陥が生じて、その基本的な結晶構造は維持されるといわれている(工藤徹一、笛木和雄共著「固体アイオニクス」講談社サイエンティフィク1986年5月20日第1刷発行)。このような蛍石型構造中の酸素イオンの格子欠陥により、酸素イオンを透過する特性が生じる。

10 【0012】前記の蛍石型構造を持つ金属酸化物としては、例えば、酸化セリウム、酸化トリウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ビスマス及びこれら金属酸化物に酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化ネオジム、酸化サマリウム、酸化ガドニウム、酸化エルビウム、酸化イッテルビウム等を固溶したものが挙げられる。これらのうち、適用温度範囲が広いこと、入手の容易さ等の点から酸化イットリウムを固溶した酸化ジルコニウム、酸化カルシウムを固溶した酸化ジルコニウムおよび酸化スカンジウムを固溶した酸化セリウムが好ましく用いられる。

【0013】固体電解質の形状は、特に限定されないが、例えば板状、あるいは管状等のように略一定の厚さを有しているものであればよい。また、略一定の厚さを有しているものであれば、平面状でなく、凹凸状の構造で表面積が大であり反応場を効率良く提供できるものも好ましい。ここで、固体電解質の厚さは、通常1 $\mu$ m~5mmで、好ましくは10 $\mu$ m~2mmである。1 $\mu$ mより薄いものは作製が困難であり、分子状酸素も透過するような穴が多く存在しやすく、また急激な温度変化等で割れやすく強度面にも問題がある。一方、5mmより厚いものは、良好な酸素イオン透過性が見られなくなる。但し、固体電解質の厚さは、薄ければ薄いほど、同じ印加電圧に対して単位厚さあたりの印加電圧が大きくなり、これにより酸素イオンの透過量が増大し、本発明の酸化反応方法を好適に行うことができる。なお、固体電解質の厚みが薄くなると(例えば0.1mm以下)機械的強度が低下するので、酸素分子の拡散抵抗の少ない多孔質材料(例えば多孔性アルミナ、多孔性ジルコニア等)から成る支持体の表面に固体電解質を装着して用いてもよい。固体電解質の作製法としては、焼成法、プラズマ溶射、ゾルーゲル法、真空蒸着、スパッタリングなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。以上のような固体電解質は、酸素を酸素イオンに変換する特性、酸素イオンを透過させる特性および酸素イオンを活性酸素種に変換する特性を有し、本発明においてこれらの特性は、固体電解質表面に触媒を設けることなく、発現することができる。

50 【0014】本発明においては、前記の固体電解質はその両表面が電極材で被覆されている。この電極は、一方

側に供給した酸素を酸素イオンに変換するための電子の供与と、もう一方側に固体電解質を透過した酸素イオンを活性酸素種に変換するための電子の受容を効率よく行い、特に電圧を印加して酸素イオンの透過量を増大させるために設けられる。電極材は十分な導電性のあるものであればよく、例えば、金、白金、銀、銅、鉄、アルミニウム、ニッケル、亜鉛、すず等の金属類、二種以上の金属からなる合金類あるいは炭素等が挙げられる。このような電極は、電極材をペースト状にして塗布する方法、スパッタリング法あるいは真空蒸着法により固体電解質表面に被覆する方法や金属メッシュを固体電解質表面に接着させる方法などにより形成されるが、特に限定されるものではない。

【0015】本発明の酸化反応装置は、このような電極付固体電解質と、該電極間に電圧を印加する電圧印加手段と、該固体電解質の一方側の電極表面に酸素を供給する手段と、該固体電解質の他方側で発生する活性酸素種により反応基質が酸化されるように反応基質を固体電解質の電極表面ないし近傍に供給する手段を備えるものである。

【0016】電極間に電圧を印加するための電圧印加手段は、後述の条件で直流電圧が印加できるものであれば、特に限定されないが、例えば安定化電源、乾電池あるいは鉛蓄電池等を用いることができる。

【0017】酸素を供給する手段としては、例えば、酸素あるいは空気等の酸素混合物の高圧ガスボンベで供給する方法、エアーポンプ、エアーコンプレッサで供給する方法、または大気中に露出させる方法等によるものが挙げられるが、特に限定されるものではない。本発明においては、この酸素供給手段により固体電解質の一方側の電極表面に酸素が供給され、酸素の酸素イオンへの変換が生じる。

【0018】反応基質を供給する手段としては、液体または固体の反応基質を供給するものであって、供給により固体電解質の他方側の電極表面ないし近傍に存在する活性酸素種により反応基質が酸化されるものであれば特に限定されるものではない。具体的には、例えば、あらかじめ酸化反応の反応場に充填もしくは固着しておく方法、反応基質を不活性ガス（ヘリウム、窒素等）で希釈し、あるいは液滴状もしくは固体微粒子状にして供給する方法等によるものが挙げられる。なお、反応基質は、電極表面または電極近傍に供給することが望ましい。

【0019】本発明の酸化反応装置においては、このような酸素及び反応基質の供給に際し、例えば図1に示すような反応器を用いることも可能である。即ち、電極付固体電解質により酸素供給室と酸化反応室に仕切られた反応器を用いて、酸素供給室、酸化反応室にそれぞれの物質を供給する方法を採ることができる。このような反応器以外にも、例えば管状の電極付固体電解質の内側又は外側が酸素供給室あるいは酸化反応室である反応器、

電極付固体電解質の一方側が大気中に露出され開放系となっている反応器等種々の態様のものを用いることができる。ただし、本発明においては、必ずしもこのような閉じた系を有する形状の反応器を用いる必要はない。また、本発明では必要に応じて酸素イオン透過量の増大、反応基質供給側での酸素分子の生成防止等を目的として補助的手段を設けてもよい。具体的には、酸素イオン透過量の増大を目的とする手段としては、圧力勾配又は濃度勾配を生じさせるために、酸素供給側を加圧する手段、酸素濃度の高いガスを供給する手段または酸素含有ガスを加圧して酸素濃度を高くしたガスを供給する手段等が挙げられ、反応基質供給側での酸素分子の生成防止を目的とする手段としては、例えば減圧用真空ポンプにより減圧にして活性酸素種の平均自由行程を増大させる手段、不活性ガス供給流量を多くする手段（活性酸素種の濃度が低くなる）等が挙げられる。

【0020】次に、本発明の酸化反応方法について説明する。本発明の酸化反応方法は、前記の酸化反応装置を用いて好適に行うことができる。用いられる酸素は、純成分の酸素分子気体、空気あるいは酸素と他ガス（例えば窒素、ヘリウム等）を混合した気体等として用いてもよく、このような物質が前記の供給手段により供給される。

【0021】用いられる反応基質としては、多くの化合物が可能であり、特に限定されないが、炭素数が8個から30個の飽和、不飽和の炭化水素類、炭素数が4個から30個の飽和、不飽和のカルボン酸類、炭素数が6個から30個の飽和、不飽和のアルコール類および多価アルコール類、炭素数が4個から30個の $\text{RCOOR}'$ で表せる化合物のうちRの炭素数が4個から29個の飽和、不飽和の炭化水素でR'の炭素数が1個から30個の炭化水素のもの、炭素数が3個から30個の飽和、不飽和のケトン類、炭素数が3個から30個の飽和、不飽和のアルデヒド類、炭素数が6個から30個の芳香族炭化水素類、糖類、アミノ酸等の有機物のうち、反応場（固体電解質の電極表面ないし近傍）で液体あるいは固体状態の物質である。

【0022】具体的には、例えば炭化水素類としてはオクタン、オクテン、セタン、セテン等；カルボン酸類としては酪酸、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ミリストレイン酸、バルミトレイン酸、オレイン酸、エルカ酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸等；アルコール類としては、オクチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等、多価アルコール類としては、エチレングリコール、グリセリン等；アミン類としてはモノオクチルアミン、モノステアリルアミン、モノオレイルアミン； $\text{RCOOR}'$ で表せる化合物としては、酪酸メチル、オクチル酸メチル、ステアリン酸メチル、オレイン

酸メチル、オレイン酸エチル、オレイン酸ブチル等；ケトン類は、アセトン、ピナコリン、メシチルオキシド等；アルデヒド類としては、エナントアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド等；芳香族炭化水素類としては、ベンゼン、トルエン、スチレン、ナフタリン、エチルベンゼン等；糖類としては、グルコース、フラクトース、マンノース、リボース、デオキシリボース、シュクロース、マルトース、セロビオース等；アミノ酸としては、グリシン、セリン、リジン、アラニン、バリン、グルタミン酸、フェニルアラニン、チロシン、トリプトファン等が挙げられる。また、無機物の反応基質としては、炭素等が挙げられる。以上の反応基質は、単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

【0023】次に、前記の酸素および反応基質を用いた反応条件について説明する。本発明において、固体電解質1mm厚さあたりの印加電圧は、通常25-0.04T V/mm以上、好ましくは25-0.04T V/mm $\sim$ 210-0.4T V/mmである（但しTは温度〔℃〕を表わす）。25-0.04T V/mm未満であると固体電解質の電極から生成した活性酸素種をそのまま反応種として取り出すことが困難となり、液体または固体の反応基質の酸化が不十分となる。また、印加電圧を高くしすぎると固体電解質の結晶構造破壊が起こりやすくなるため、210-0.4T V/mm以下がより好ましい。ここで、固体電解質1mm厚さあたりの印加電圧は前記のように固体電解質の厚さを変化させることによって、調整することも可能である。

【0024】反応温度は50 $\sim$ 700℃で、好ましくは50 $\sim$ 500℃である。より好ましくは50 $\sim$ 400℃、特に好ましくは50 $\sim$ 300℃である。50℃より低い温度では、固体電解質中の酸素イオンの透過が極めて小さく、700℃より高温では、電極材等が限られるという欠点がある。反応圧力は常圧でもよく、また、電極近傍から離れた所に多くの活性酸素種が必要な場合は、減圧下で行うと良い。減圧を行う場合、その圧力は500mmHg以下、好ましくは200mmHg以下である。以上、固体電解質を用いた酸化反応方法及びその装置について示した。

【0025】本発明を用いれば、焼却炉をはじめとする種々の燃焼炉、及び内燃機関などにおける排ガス、特に近年問題になっているディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる未燃焼の液状ハイドロカーボンやすすなどからなる粒子状物質の酸化除去が可能になる。さらには、液相において活性酸素種の発生を可能にしたことにより、上下水道の水処理（排水処理、殺菌処理など）システムに応用することもできる。さらに、無炎バーナーのように炎を発生させずに燃料を燃焼させる着火源がないために有機溶剤を含む有機物質の加熱、乾燥を安全に行うことができる。また、一般家庭における油ミストによる家庭内および家庭内器具のよこれなども本発明の酸化反応

装置を具備することにより定期的な手作業による洗浄などの手間なくして除去できる。例えば、空気清浄器の内壁、電子レンジの内壁、システムキッチンのフード等に対して適用できる。また、冷蔵庫内などの脱臭設備に本発明の酸化反応装置を具備することにより効率的な脱臭を行うことができる。以上は、完全酸化に類する応用であるが、酸素活性種の活性度及び供給速度を印加電圧及び温度などで制御すれば、有機物質の選択酸化ができる。本発明の用途はこれに限らず、本発明により得られる活性酸素を用いれば液体、固体の一種あるいは二種以上のいずれのものでも効率よく酸化させることができる。

【0026】本発明の酸化反応方法の機構は以下の如く考えられる。結晶構造が螢石型構造を持った一種以上の金属酸化物からなる固体電解質は、酸素イオンの格子欠陥を介して酸素イオンを透過させる特性をもつ。この固体電解質の両側を電極材で被覆し、固体電解質の一方側に酸素を接触させると、電極表面では、 $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ の反応が起こり酸素イオンは固体電解質中の格子欠陥中に入る。格子欠陥中に入った酸素イオンは電極間に印加した電圧による電場差でもう一方側に輸送される。もう一方側の電極表面で、 $O^{2-} \rightarrow O^* + 2e^-$ の反応が起こり活性酸素種が生成する。電極表面等で生じた活性酸素種は電極表面及び電極表面から離れた電極近傍で反応に供することができる。ただし、活性酸素種どうしが衝突すると酸素分子になるので、表面から離れたところで反応させるには、平均自由行程が大きくなるように酸化反応側を減圧するとよい。固体電解質中の酸素イオンの透過性は、温度が高いほど大きく、また、固体電解質の厚さが薄いほど大きくなる。すなわち厚さを薄くすることにより、低温でも酸素イオンの透過が良好に行われ、また厚さあたりの印加電圧も高くなり、十分量の活性酸素種を生成させることができる。本発明の酸化反応方法では、固体電解質を介して生成した活性酸素種で反応を行うので、さまざまな物質を反応基質として用いることができる。また、有機物の部分酸化など温和な反応も、低温下で、生成する活性酸素種量を調節して行うことができ、選択性の良好な反応が可能となる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によりなら限定されるものではない。

【0028】実施例1

図1は、本発明の酸化反応装置の反応器部分の一例を模式的に示したものであり、電極付固体電解質により仕切られた2つの空間をそれぞれ酸素供給室、酸化反応室としたものである。1は、酸素イオン透過性を持つ固体電解質で8mol%濃度で酸化イットリウムを固溶した酸化ジルコニウム円盤（日本ファインセラミックス（株）製、厚さ0.1mm、直径80mm）である。2は固体

電解質中に酸素を供給する酸素供給室である。3は反応基質を供給し、活性酸素種と反応させる酸化反応室である。4はペースト状の金（日本金液（株）製）を塗布して作製された金電極（厚さ10～20 $\mu$ m）で、固体電解質の両側に作製した。5は電極間に電圧を印加するための直流安定化電源である。6は電圧を印加した時に、系内に流れる電流を測定する電流計である。この装置で、実際に固体電解質間に酸素イオンの透過を確認するために、2の酸素供給室に酸素を30ml/minで、3の酸化反応室にヘリウムガスを30ml/minでそれぞれ流通し、温度230℃で電圧を酸素供給室側の電極と酸化反応室側の電極間に2～25V/mm印加し、系内に流れる電流を6の電流計で測定した。図2に印加電圧に対する電流値を表した。図2より系内に電流が流れることより、固体電解質中を酸素イオンが透過していることがわかった。また、印加電圧を大きくすることで透過酸素イオン量を増大させることが可能であることがわかった。

#### 【0029】実施例2

図1の装置を用いて、グラファイトカーボンの酸化反応を実施した。以下、その反応方法及びその結果について以下に示す。2の酸素供給室に空気を流速50ml/minで供給した。一方、4の電極（カソード）上には、50重量%グラファイトカーボン水懸濁液を一面に塗布した。ヒータにより温度200℃に設定し、常圧下、5の電源装置により酸化反応室側の4の電極に30～90V/mmの電圧を印加して反応を行った。反応生成物の確認は、3の酸化反応室に窒素ガス（99.9999%）を流量50ml/minで流し、反応結果の確認は、出口のガスをガスクロマトグラフィ（島津製GC8A）により生成物の二酸化炭素の定量により行った。分析条件は、カラムとしてWG-100（ジーエルサイエンス製）を用い、カラム温度：50℃、キャリアガス：ヘリウム、キャリアー圧：0.8kg/cm<sup>2</sup>、検出器：TCDにより行った。図3に反応結果を示したように、酸化反応生成物である一酸化炭素及び二酸化炭素が発生していることが認められた。この結果より、固体電解質を透過した酸素イオンが電極により活性酸素種になり、その活性酸素種を用いて酸化反応が起こったことが確認できた。また、図3に印加した各電圧値に対し、系\*

\*内に流れた電流を測定し、その値に対して酸化反応生成物量を示した。電流値が大きくなる、すなわち固体電解質を透過した酸素イオン量が増大し、変換される活性酸素種量が増加すると、酸化反応生成物の増加が認められ、印加電圧を大きくすることにより、生成する活性酸素種量が増大することが確認できた。

#### 【0030】実施例3

図1の反応器において、4の電極（カソード）上に、ガラスフィルターを設け、その上にグラファイトカーボンをのせて、電極との距離（2mm）をおいた以外は実施例2と同様にして反応を行った。反応結果を図3中に破線で示す。実施例2とほぼ同様の結果が得られたことから、反応場としては、電極表面のみではなく、表面近傍でも反応が起こっていることがわかる。

#### 【0031】実施例4

図1の装置を用いて、オレイン酸の酸化を行った。その反応方法及び結果について示す。図1の装置のうち、1の固体電解質は8mol%濃度酸化イットリウム固溶酸化ジルコニウム円盤（厚さ0.1mm、直径80mm）を用いた。2の酸素供給室に、流速30ml/minで空気を流通し、4の電極（カソード）にオレイン酸（純度99%）を5g供給した。反応温度は130℃にヒータで加熱し、圧力100mmHgに真空ポンプにより設定し、5の直流電源により酸化反応室側に+125V/mmの電圧を印加し、4時間反応を行った。反応結果の確認は、反応終了後、反応後の試料液をガスクロマトグラフィ（島津製GC14A）により定量分析するとともに、質量分析計で生成物の同定を行った。分析条件としてはカラムはキャピラリーカラムHR-1を用い、カラム温度を100℃から220℃に昇温して行い、キャリアガス：ヘリウム、キャリアー圧：0.8kg/cm<sup>2</sup>、検出器：FIDを用いて行った。その結果、温度130℃でも酸素を透過させることが可能であった。反応後の試料液のガスクロ及び質量分析計で分析した結果を表1に示す。反応結果より、オレイン酸の部分酸化物が高い選択性（炭素鎖の特異的な部分で分解）で起こっていることが確認できた。

#### 【0032】

#### 【表1】

反 応 生 成 物	比率（モル%）
オレイン酸	58.0
CH <sub>3</sub> （CH <sub>2</sub> ） <sub>7</sub> CHO	18.2
O=C=CH（CH <sub>2</sub> ） <sub>7</sub> CH=C=O	10.6
その他	13.2

われ、いままで全く開示されていない液体または固体状の反応基質の酸化反応を、無触媒条件下で行える。このため、従来に比べて反応基質の適用範囲が大幅に広がったことから、幅広い分野での応用が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の酸化反応方法を実施するのに適した酸化反応装置の反応器部分の一例を模式的に示したものである。

【図2】図2は、図1の酸化反応装置の酸素イオン透過特性を印加電圧に対する系内に流れた電流値で示したものである。

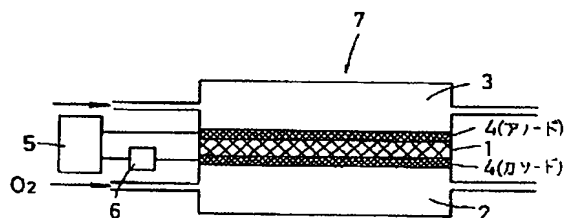
\*

\*【図3】図3は、実施例2～3におけるグラファイトカーボンの酸化反応を行った結果を示したものである。

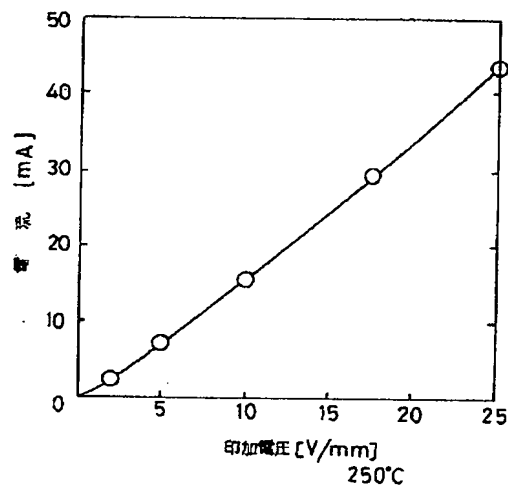
【符号の説明】

- 1 固体電解質
- 2 酸素供給室
- 3 酸化反応室
- 4 電極
- 5 電源装置
- 6 電流計
- 7 反応器

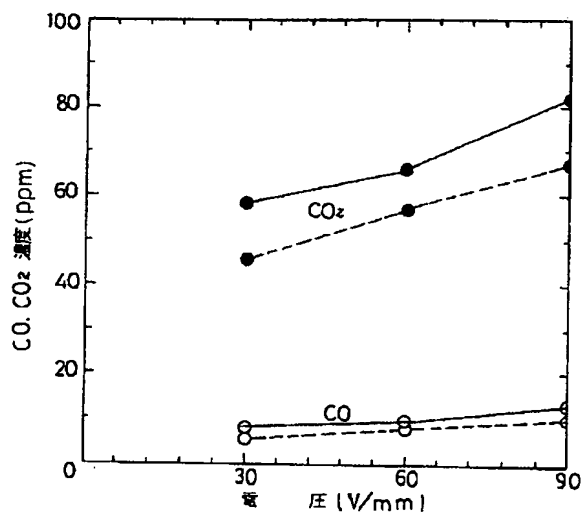
【図1】



【図2】



【図3】





フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
// C 0 2 F 1/72		Z 9045-4D		

(72)発明者 鳥本 善章  
和歌山県那賀郡岩出町西野204

(72)発明者 傳 慶一  
和歌山県和歌山市関戸4-1-1  
(72)発明者 定方 正毅  
東京都杉並区高円寺南2-31-24